

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006475

International filing date: 01 April 2005 (01.04.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-302595
Filing date: 18 October 2004 (18.10.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 20 May 2005 (20.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 1 0 月 1 8 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 3 0 2 5 9 5

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

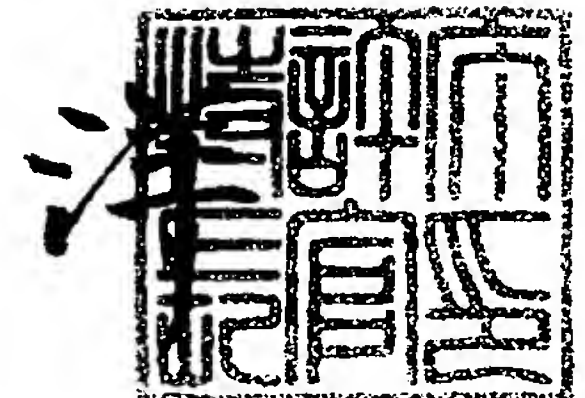
J P 2 0 0 4 - 3 0 2 5 9 5

出 願 人
Applicant(s): 松下電器産業株式会社

2 0 0 5 年 4 月 2 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	2220060016
【提出日】	平成16年10月18日
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	H01M 10/06 H01M 4/38
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
【氏名】	杉江 一宏
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
【氏名】	堀江 章二
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
【氏名】	米村 浩一
【特許出願人】	
【識別番号】	000005821
【氏名又は名称】	松下電器産業株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100097445
【弁理士】	
【氏名又は名称】	岩橋 文雄
【選任した代理人】	
【識別番号】	100103355
【弁理士】	
【氏名又は名称】	坂口 智康
【選任した代理人】	
【識別番号】	100109667
【弁理士】	
【氏名又は名称】	内藤 浩樹
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	011305
【納付金額】	16,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1
【包括委任状番号】	9809938

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

負極格子耳と負極格子骨とからなる負極格子と負極格子骨に充填された負極活物質を備えた負極板と、正極格子耳と正極格子骨とからなる正極格子と正極格子骨に充填された正極活物質を備えた正極板を有し、正極格子耳を集合溶接する正極棚とこの正極棚より導出された正極柱もしくは正極接続体とからなる正極接続部材と、負極格子耳を集合溶接する負極棚とこの負極棚より導出された負極柱もしくは負極接続体とからなる負極接続部材を備えた鉛蓄電池において、前記正極格子および前記正極接続部材はSbを含有しない鉛もしくは鉛合金からなり、前記負極格子および前記負極接続部材はSbを含有しない鉛もしくは鉛合金からなり、負極活物質中にPbよりも水素過電圧が低い物質を負極活物質中に含み、かつ単位セルを構成する負極活物質（NAM）と正極活物質（PAM）の質量比（NAM/PAM）が0.7～1.3であることを特徴とする鉛蓄電池。

【請求項 2】

前記質量比を0.82～1.08としたことを特徴とする請求項1に記載の鉛蓄電池。

【請求項 3】

前記水素過電圧が低い物質はSbを含む物質であり、かつ負極活物質中のSb濃度を0.0004～0.006質量%としたことを特徴とする請求項1もしくは2に記載の鉛蓄電池。

【請求項 4】

前記水素過電圧が低い物質はBiを含む物質であり、かつ負極活物質中のBi濃度を0.0004～0.006質量%としたことを特徴とする請求項1もしくは2に記載の鉛蓄電池。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 鉛蓄電池

【技術分野】

【0001】

本発明は鉛蓄電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

鉛蓄電池は、車両のエンジン始動用やバックアップ電源用などに用いられている。その中でも始動用の鉛蓄電池は、エンジン始動用セルモータへの電力供給とともに、車両に搭載された各種電気・電子機器へ電力を供給している。エンジン始動後、鉛蓄電池はオルタネータによって充電される。ここで、鉛蓄電池の充電と放電とがバランスし、鉛蓄電池のSOC（充電状態）が90～100%に維持されるよう、オルタネータの出力電圧および出力電流が設定されている。

【0003】

近年、環境保全の観点から、車両の燃費向上が検討されている。例えば、車両の一時的な停車中にエンジンを停止するアイドルストップ車や、加速時にオルタネータの発電量を抑制しエンジン効率を向上させる充電制御システム、また、車両の減速を車両の運動エネルギーを電気エネルギーに変換し、この電気エネルギーを蓄電することによって行う回生ブレーキシステムが実用化されている。

【0004】

前記したようなシステムを搭載した車両では、アイドルストップ中や、オルタネータ発電抑制中では、鉛蓄電池は充電されない一方で、搭載機器へ、電力供給をしつづける必要があるため、必然的に放電深度は深くなる。また、回生ブレーキシステムを搭載した車両では、回生時の電気エネルギーを蓄電するために、鉛蓄電池のSOCを従来より低く、50～90%程度に制御する必要があると同時に、頻繁に充電放電が繰り返されることになる。また、前記したように低SOCで使用されるだけで無く、車両部品の電動化に伴い、長期間の停車により鉛蓄電池が放電が進行し、過放電をしてしまうケースが多くなってきている。

【0005】

従って、これらのシステムを搭載した車両に適応するため、鉛蓄電池は深い放電が行われ、尚且つ頻繁に充放電が繰り返された時の寿命特性が要求される。このような深放電寿命における鉛蓄電池の劣化要因は、深放電による正極における活物質の劣化と活物質一格子界面の高抵抗層の形成によるインピーダンスの増加および負極活物質の充電受入性の低下が主であった。

【0006】

車両の充電システムは、定電圧制御を基本としているため、負極の充電受入性低下により、充電早期に、負極電位が卑に移行し充電制御定電圧値まで電圧が上昇することで、電流が垂下する。そのため、鉛蓄電池は、充電電氣量を十分確保することが出来なくなり、充電不足となり短寿命となる。

【0007】

そこで、この劣化を抑制するため、例えば特許文献1には鉛-カルシウム-スズ合金の正極格子表面にスズおよびアンチモンを含有する鉛合金層を形成することが示されている。正極格子表面に存在するスズおよびアンチモンは活物質の劣化および活物質一格子界面での高抵抗層の形成を抑制する効果がある。

【0008】

また、特に正極格子表面に配置したアンチモンは、その一部が正極活物質に捕捉されるものの、他の一部はその微量が電解液に溶出し、負極板上に析出する。負極活物質上に析出したアンチモンは負極の充電電位を貴に移行させることによって、充電電圧を低下させる作用を有している。前記したような、定電圧充電制御における充電電圧の低下は充電電流を増大させる。その結果として、正極における充電電氣量は確保され、充電不足を要因

とする正極の劣化とこれによる鉛蓄電池の短寿命は抑制されていた。

【0009】

このような特許文献1のような構成は、SOCが90%を超えるような充電状態で用いられる始動用鉛蓄電池において非常に有効であり、寿命特性を飛躍的に改善するものであった。

【0010】

しかしながら、前記したようなアイドルストップ車や充電制御システム、回生ブレーキシステムを搭載したような車両、すなわち放電深度がより深く、充放電頻度がより多い使用環境化では、特許文献1のような構成のみの鉛蓄電池では、正極における寿命は確保できるものの、負極耳部で腐食が進行するという問題が発生してきた。これにより、負極耳厚みが減少し負極における集電効率を低下させ、寿命低下してしまう。

【0011】

従来、負極耳の腐食に関しては、負極棚と負極耳が電解液から露出し、大気中の酸素に曝露されることによって、負極棚と負極との溶接部が腐食し、この部分で断線することが知られていた。しかしながら、負極棚および負極耳が電解液に浸漬した状態であっても、正極格子上に配置したSbや正極棚、正極柱および正極接続体といった鉛合金の接続部材中に含まれるSbが電解液に溶出し、負極耳表面に微量析出することにより、負極耳を腐食することがわかってきた。

【0012】

特許文献2には、負極格子骨を除く正極格子、正極接続部材や負極格子耳や負極接続部材をSbを含まないPbもしくはPb合金で構成し、負極格子骨もしくは負極活物質のいずれか一方に減液量に影響しない程度の微量のSbを含んだ鉛蓄電池が提案されている。このような構成により、正極からのSbの溶出と負極耳へのSbの析出を抑制し、負極活物質中にSbを含むことによって、電池の充電受入性と深放電寿命を改善することが示されている。

【特許文献1】特開平3-37962号公報

【特許文献2】特開2003-346888号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

上記のような特許文献2の構成を有した鉛蓄電池は、負極耳でのSb析出と、これによる負極耳腐食を抑制することができる。しかしながら、過放電したり、あるいは急放電を繰り返して行う充放電サイクルにおいて、負極活物質中のSbが電解液中に再溶出し、負極耳に析出し、負極耳を腐食させるということが判ってきた。

【0014】

本発明は、前記したような放電深度が深く、充放電頻度が多い使用環境化における正極の劣化と負極での充電受入性を改善することによって、寿命特性を飛躍的に改善するとともに、過放電後も負極耳部へのアンチモンの移動を防ぐことにより、負極耳部における腐食を抑制することによって、高信頼性を有したアイドルストップ車や充電制御システムや、回生ブレーキシステム搭載車等に好適な鉛蓄電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0015】

前記した課題を解決するための、本発明の請求項1に係る発明は、負極格子耳と負極格子骨とからなる負極格子と負極格子骨に充填された負極活物質を備えた負極板と、正極格子耳と正極格子骨とからなる正極格子と正極格子骨に充填された正極活物質を備えた正極板を有し、正極格子耳を集合溶接する正極棚とこの正極棚より導出された正極柱もしくは正極接続体とからなる正極接続部材と、負極格子耳を集合溶接する負極棚とこの負極棚より導出された負極柱もしくは負極接続体とからなる負極接続部材を備えた鉛蓄電池において、前記正極格子および前記正極接続部材はSbを含有しない鉛もしくは鉛合金からなり、前記負極格子および前記負極接続部材はSbを含有しない鉛もしくは鉛合金からなり、

負極活物質中にPbよりも水素過電圧が低い物質を負極活物質中に含み、かつ単位セルを構成する負極活物質(NAM)と正極活物質(PAM)の質量比(NAM/PAM)が0.7~1.3であることを特徴とする鉛蓄電池を示すものである。

【0016】

また、本発明の請求項2に係る発明は、請求項1の鉛蓄電池において、前記質量比(NAM/PAM)を0.82~1.08としたことを特徴とするものである。

【0017】

さらに、本発明の請求項3に係る発明は、請求項1もしくは請求項2の鉛蓄電池において、前記水素過電圧が低い物質はSbを含む物質であり、かつ負極活物質中のSb濃度を0.0004~0.006質量%としたことを特徴とするものである。

【0018】

そして、本発明の請求項4に係る発明は、請求項1もしくは請求項2の鉛蓄電池において、前記水素過電圧が低い物質はBiを含む物質であり、かつ負極活物質中のBi濃度を0.0004~0.006質量%としたことを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0019】

本発明の鉛蓄電池によれば、放電深度が深く、充放電頻度が多い使用環境化における正極の劣化と負極での充電受入性を改善することによって、寿命特性を飛躍的に改善するとともに、負極耳部における腐食を抑制することによって、高信頼性を有したアイドルストップ車や充電制御システムや、回生ブレーキシステム搭載車等に好適な鉛蓄電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下、本発明を実施するための最良の形態について、図面を参照しながら説明する。

【0021】

正極板2は図2に示したように、正極格子耳22と正極格子骨23とで構成される正極格子21に正極活物質24が充填された構成を有している。一方、負極板3は図3に示したように、負極格子耳32と負極格子骨33とで構成される負極格子31に負極活物質34が充填された構成を有している。

【0022】

本発明の鉛蓄電池1はセパレータ4と正極板2および負極板3の所定枚数を組合せ、正極格子耳22および負極格子耳32の同極性の耳部同士を集合溶接してそれぞれ正極棚5および負極棚6が形成される。正極棚5には正極接続体7もしくは正極極柱(図示せず)が、負極棚6には負極接続体(図示せず)もしくは負極柱8がそれぞれ形成される。図1に示した例では正極棚5に正極接続体7、負極棚6に負極柱8を設けた例を示しているが、必要に応じ、正極接続体7および負極柱8に換えて、正極柱および負極接続体をそれぞれ正極棚5および負極棚6に接合することとなる。

【0023】

例えば、6セルが直列接続された公称電圧12Vの始動用鉛蓄電池は、一般的に正極端子側から6番目の端セルを構成する極板群においては図1に示したように、正極棚5に正極接続体7が接続し、負極棚6には負極柱8が接続される。また、正極端子側から1番目の端セルを構成する極板群においては正極棚5に正極柱が接続され、負極棚6には負極接続体が接続される。そして、これら端セル間に位置する中間セルを構成する極板群は正極棚5、負極棚6ともに、接続体が接続された構成をとる。

【0024】

本発明において正極棚5、正極接続体7および/もしくは正極柱で構成される正極接続部材9と正極格子21はSb含まないPbもしくはPb合金で構成する。Sbを含まないPb合金としては、耐食性や機械的強度を考慮して、0.05~3.0質量%程度のSnを含むPb-Sn合金や、0.01~0.10質量%程度のCaを含むPb-Ca合金、あるいはこれらの三元合金(Pb-Ca-Sn合金)を用いることができる。

【0025】

一方、負極に関して、負極棚6、負極接続体8および／もしくは負極極柱で構成される負極接続部材10と、負極格子31を正極と同様、実質上Sbを含まないPbもしくはPb合金で構成する。Sbを含まないPb合金としては、耐食性や機械的強度を考慮して、0.05～3.0質量％程度のSnを含むPb-Sn合金や、0.01～0.10質量％程度のCaを含むPb-Ca合金、あるいはこれらの三元合金（Pb-Ca-Sn合金）を用いることができる。また、負極においては、酸化腐食の頻度が低いため、純Pbを用いることもできる。

【0026】

なお、0.01～0.08質量％程度のBaや0.001～0.05質量％Agといった元素の添加も正極格子の耐久性を向上する上で好ましい。なお、上記の組成の格子体や接続部材を製造する上で、熔融鉛合金からのCaの酸化消失を抑制するために0.001～0.05質量％程度のAlの添加は、本発明の効果を損なうものでなく、許容しうるものである。

【0027】

そして、本発明では、負極活物質34中にPbよりも水素過電圧の低い物質を含む。Pbよりも水素過電圧が低い物質としては、Sbもしくはその化合物（Sb酸化物、硫酸塩等の塩）、あるいは、Biもしくはその化合物（Bi酸化物、硫酸塩等の塩）を選択することができる。負極活物質中のそれぞれの適切な含有濃度はSbもしくはその化合物を添加する場合、Sbとしての含有濃度を0.0004～0.006質量％、Biもしくはその化合物を添加する場合、Biとしての含有濃度を0.0004～0.006質量％とする。

【0028】

負極活物質中へのSbやBiの添加は負極活物質ペースト中にSb、Biやその化合物を添加すればよい。また、負極板をSbやBiを含む電解質、たとえばSbイオンやBiイオンを含む希硫酸電解液に浸漬し、電解めっきにより、負極活物質上にSbもしくはBiを電析させることもできる。

【0029】

SbもしくはBiの負極活物質中に添加することにより、負極活物質の充電性が顕著に改善され、寿命特性が向上する。特に、SbもしくはBiの含有濃度が0.0004質量％以上の領域で寿命特性は極めて顕著に改善される。一方、SbもしくはBiの含有濃度が0.006質量％を超える領域では負極耳の腐食が徐々に進行しはじめるため、含有濃度を0.006質量％以下とすることがより好ましい。

【0030】

そして、本発明の鉛蓄電池では、単位セルを構成する、すなわち極板群を構成する負極活物質34（NAM）と正極活物質24（PAM）の質量比（NAM/PAM）を0.7～1.3、好ましくは0.82～1.08とする。

【0031】

上記の極板群を用い、以降は定法に従って極板群が電解液に浸漬された、鉛蓄電池を組み立てることにより、本発明の鉛蓄電池を得ることができる。なお、本発明では負極活物質中にSb、BiといったPbよりも低い水素過電圧を有する物質を含むため、制御弁式鉛蓄電池に適用するものではない。制御弁式鉛蓄電池に適用した場合、微量のガス発生により、制御弁が開弁した状態となり、大気が電池内に流入し、負極を酸化するためである。

【0032】

上記の本発明の構成を有した鉛蓄電池は、また、負極活物質のみにSbやBiを含むので、正極からのSbが負極に移行することなく、負極耳の腐食を抑制することができる。負極に含まれるSbやBiは負極の過電圧を低下させ、充電受入性を改善し、鉛蓄電池の寿命特性を改善する。

【0033】

一方、深い放電を繰り返したり、過放電した場合においても、負極活物質（NAM）と正極活物質（PAM）の質量比（NAM/PAM）を0.7～1.3、好ましくは0.82～1.08とすることにより、負極活物質からのSbやBiの溶出を抑制し、負極耳への再析出と、これによる負極耳の腐食を抑制することができる。

【0034】

前記した質量比（NAM/PAM）の比率が0.7を下回ると電池を深放電や過放電した場合でのSbあるいはBiの負極活物質からの溶出が進行し、負極耳に再析出するため、急激に負極耳の腐食が進行するため、好ましくない。0.7以上、0.82未満の領域では、負極耳の腐食が進行するものの、その度合いは緩やかである。0.82以上の領域では、負極耳腐食が殆ど進行しない状態となるので、最も好ましい。

【0035】

また、質量比（NAM/PAM）が1.08を超える領域では、電池を過放電した場合に、正極の劣化が進行し、過放電後のサイクル寿命特性が低下するため、好ましくない。また、この比率が1.3を超える領域では過放電後のサイクル寿命特性はさらに低下するとともに、余剰の負極活物質によって電池の重量増となるため、実用的でない。したがって、本発明では質量比（NAM/PAM）を0.7～1.3、好ましくは0.82～1.08とするものである。

【0036】

さらに、本発明において、正極格子骨の正極活物質と接する表面の少なくとも一部に正極格子骨よりも高濃度のSnを含む層を形成することにより、深い放電や過放電での正極の充電受入性を改善し、寿命特性を向上することができる。このSnを含む層はSnによる正極活物質—格子界面での高抵抗層の生成を抑制するものであるから、その効果を得る上で、少なくとも、正極格子母材よりも高濃度のSnを含むことが必要である。例えば、正極格子が1.6質量%のSnを含む場合、少なくとも1.6質量%を超える濃度のSn量とし、3.0～6.0質量%とする。正極格子母材よりも低濃度とした場合、格子表面のSn濃度はかえって低下するため、好ましくないことは明らかである。

【実施例】

【0037】

以下に示す正極板等の鉛蓄電池部材を作成し、これら部材を組み合わせることにより、本発明例および比較例による電池を作成し、寿命試験を行うことによって負極耳の腐食と電池寿命特性の評価を行った。

【0038】

1) 正極板

1種類の正極格子を作成し、これに正極活物質を充填することにより、正極板を作成した。正極格子はPb—Ca—Sn合金を用い、合金組成はPb—0.07質量%Ca—1.3質量%Snである。この合金を段階的に圧延することによって、合金シートとした後に、エキスパンド加工を行って正極格子を形成した。なお、この正極格子中のSb定量分析を行ったところ、Sb濃度は検出限界（0.0001質量%）未満であった。

【0039】

鉛粉（金属鉛、一酸化鉛および鉛丹の混合粉体）を水と希硫酸で混練して正極活物質ペーストを作成し、前記した正極格子に所定量充填した後、熟成乾燥することによって正極板を作製した。

【0040】

2) 負極板

Pb—0.07質量%Ca—0.25質量%Sn合金を、正極と同様に圧延した後、エキスパンド加工を施して負極格子体を作成した。なお、この正極格子合金中に含まれるSb定量分析を行ったところ、Sb濃度は検出限界（0.0001質量%）未満であった。

【0041】

鉛粉（金属鉛と一酸化鉛の混合粉体）にエキスパンダ（硫酸バリウムおよびリグニン）およびカーボンを添加し、水と希硫酸で混練することにより、負極活物質ペーストを作成

した。この負極活物質ペーストを負極格子体に充填し、その後、熟成乾燥することによって負極板を得た。なお、本実施例においては、負極活物質ペースト中にSbの硫酸塩を添加し、化成終了状態の負極活物質中のSb濃度をそれぞれ0（検出限界である0.0001質量%未満）、0.0002質量%、0.0004質量%、0.006質量%および0.007質量%とした負極板を作成した。また、負極活物質ペースト中にSbに換えてBiをBi酸化物として添加し、化成終了状態の負極活物質中のBi濃度をそれぞれ0（検出限界である0.0001質量%未満）、0.0002質量%、0.0004質量%、0.006質量%、0.007質量%とした負極板を作成した。

【0042】

3) セパレータ

セパレータは、厚さ0.3mmの微孔性ポリエチレン製シートをU字折りし、両側部を熱シールすることにより、上部のみが開口した袋状セパレータを作製した。微孔性ポリエチレン製シートは最大孔径10 μ mの微孔を有したものをを用いた。なお、この袋状セパレータに正極板を収納した。

【0043】

4) 正極接続部材用鉛合金および負極接続部材用合金

正極接続部材および負極接続部材用合金として、Pb-2.5質量%Sn合金（合金A）とPb-2.5質量%Sb合金（合金B）を準備した。なお、合金A中のSb定量分析を行ったところ、Sb濃度は検出限界（0.0001質量%）未満であった。

【0044】

（実施例1）

上記の正極板、負極板、袋状セパレータおよび正・負極の接続部材用合金を表1および表2に示した組み合わせで用い、1セル当たり正極板5枚と負極板6枚から成る極板群を備えた液式の55D23形の始動用鉛蓄電池（12V48Ah）を作製した。なお、実施例1においては、負極活物質中のSbの有無について検討した。

【0045】

【表 1】

電池 No.	正極・負極接統部材 合金	質量比 (NAM/PAM)	負極活物質中 Sb 含有濃度(質量%)	備考
A1	合金 A (Pb-2.5 質量%Sn)	0.6	0(<0.0001)	比較例
A2	↑	0.6	0.0002	↑
A3	↑	0.6	0.0004	↑
A4	↑	0.6	0.006	↑
A5	↑	0.6	0.007	↑
B1	↑	0.7	0(<0.0001)	↑
B2	↑	0.7	0.0002	本発明例
B3	↑	0.7	0.0004	↑
B4	↑	0.7	0.006	↑
B5	↑	0.7	0.007	本発明例
C1	↑	0.82	0(<0.0001)	比較例
C2	↑	0.82	0.0002	本発明例
C3	↑	0.82	0.0004	↑
C4	↑	0.82	0.006	↑
C5	↑	0.82	0.007	↑
D1	↑	1.08	0(<0.0001)	比較例
D2	↑	1.08	0.0002	本発明例
D3	↑	1.08	0.0004	↑
D4	↑	1.08	0.006	↑
D5	↑	1.08	0.007	↑
E1	↑	1.3	0(<0.0001)	比較例
E2	↑	1.3	0.0002	本発明例
E3	↑	1.3	0.0004	↑
E4	↑	1.3	0.006	↑
E5	↑	1.3	0.007	↑
F1	↑	1.35	0(<0.0001)	比較例
F2	↑	1.35	0.0002	↑
F3	↑	1.35	0.0004	↑
F4	↑	1.35	0.006	↑
F5	↑	1.35	0.007	↑

【 0 0 4 6 】

【表 2】

電池 No.	正極・負極接続部 材合金	質量比 (NAM/PAM)	負極活物質中 Sb 含有濃度(質量%)	備考
G1	合金 B (Pb-2.5 質量%Sb)	0.6	0(<0.0001)	比較例
G2	↑	0.6	0.0002	↑
G3	↑	0.6	0.0004	↑
G4	↑	0.6	0.006	↑
G5	↑	0.6	0.007	↑
H1	↑	0.7	0(<0.0001)	↑
H2	↑	0.7	0.0002	↑
H3	↑	0.7	0.0004	↑
H4	↑	0.7	0.006	↑
H5	↑	0.7	0.007	↑
I1	↑	0.82	0(<0.0001)	↑
I2	↑	0.82	0.0002	↑
I3	↑	0.82	0.0004	↑
I4	↑	0.82	0.006	↑
I5	↑	0.82	0.007	↑
J1	↑	1.08	0(<0.0001)	↑
J2	↑	1.08	0.0002	↑
J3	↑	1.08	0.0004	↑
J4	↑	1.08	0.006	↑
J5	↑	1.08	0.007	↑
K1	↑	1.3	0(<0.0001)	↑
K2	↑	1.3	0.0002	↑
K3	↑	1.3	0.0004	↑
K4	↑	1.3	0.006	↑
K5	↑	1.3	0.007	↑
L1	↑	1.35	0(<0.0001)	↑
L2	↑	1.35	0.0002	↑
L3	↑	1.35	0.0004	↑
L4	↑	1.35	0.006	↑
L5	↑	1.35	0.007	↑

【0047】

表1および表2に示した各電池について、過放電を行った後のサイクル寿命試験を行った。過放電は次に示す試験条件により行った。すなわち、25℃雰囲気下において、試験電池を1.0Aで、10.5Vとなるまで放電する。その後、電池端子間に12W電球を接続し、48時間放置した。その後、各電池を14.5V定電圧（最大電流25A）で8時間充電し、次のサイクル寿命試験を行った。

【0048】

サイクル寿命特性は次に示す試験条件により行った。25℃雰囲気下において、25A放電20秒と14V定電圧充電（最大充電電流25A）40秒とを7200サイクル繰り

返した後に、このサイクルによる質量減 (W_L) を計測する。その後、300 A で30秒間放電し、30秒目の放電電圧 (V_{30}) を計測する。その後、質量減 (W_L) 分の水を鉛蓄電池に補水する。この充放電7200サイクル毎の V_{30} が7.0 V に低下するまでの充放電サイクル数を寿命サイクル数とした。なお、通常、始動用鉛蓄電池において、JIS D 5301 で規定される軽負荷寿命試験は25 A 放電4分と、最大電流25 A とした定電圧充電10分のサイクルで構成されるが、本試験では、放電が頻繁に行われ、かつ、充電時間／放電時間の比率を低減することによって、放電深度がより深くなる試験条件とした。

【0049】

なお、寿命サイクル数の算出方法は以下の通りである。n 回目に計測した V_{30} 電圧（充放電サイクル数は $7200 \times n$ ）で、初めて V_{30} が7.0 V 以下となったとき、その V_{30} を V_n とする。そして、前回（ $n-1$ 回目）の V_{30} 電圧を V_{n-1} としたときに、縦軸を V_{30} 、横軸を充放電サイクル数のグラフにおいて、座標（ $7200(n-1)$ 、 V_{n-1} ）と座標（ $7200n$ 、 V_n ）間を直線 L で結び、この直線 L と $V_{30}=7.0$ との交点における横軸の値を寿命サイクル数とした。

【0050】

また、寿命試験が終了した各電池について、電池の分解調査を行い、負極の耳腐食率を求めた。なお、試験前の初期状態の負極耳断面積を S 、寿命試験後の負極耳断面積を S_E とし、 $\{100 \times (S - S_E) / S\}$ として求めた耳断面積の減少率を耳腐食率とした。なお、試験前の初期状態における負極耳断面積は（幅）13.0 mm × （厚み）0.7 mm = 9.1 mm² としており、耳腐食率50%の場合、腐食によって断面積が4.55 mm² 減少したことに相当する。

【0051】

これらの過放電後のサイクル寿命試験における、負極耳腐食率および寿命サイクル数の結果を表3および表4に示す。

、【0052】

【表 3】

電池 No.	負極耳腐食率(%)	寿命サイクル	備考
A1	2.0	21690	比較例
A2	84.8	22800	↑
A3	90.0	24630	↑
A4	92.5	26000	↑
A5	94.7	30200	↑
B1	2.0	24630	↑
B2	2.5	49200	本発明例
B3	3.2	72040	↑
B4	3.4	80200	↑
B5	11.3	81200	本発明例
C1	2.0	27350	比較例
C2	2.2	66000	本発明例
C3	2.6	104200	↑
C4	2.8	105400	↑
C5	10.6	106000	↑
D1	2.0	26600	比較例
D2	2.0	93650	本発明例
D3	2.4	109700	↑
D4	2.6	112000	↑
D5	10.2	110000	↑
E1	2.0	25200	比較例
E2	2.0	56300	本発明例
E3	2.2	72600	↑
E4	2.4	80900	↑
E5	9.9	81800	↑
F1	2.0	20480	比較例
F2	2.0	32930	↑
F3	2.1	36800	↑
F4	2.6	37200	↑
F5	3.5	37300	↑

【 0 0 5 3 】

【表 4】

電池 No.	負極耳腐食率(%)	寿命サイクル	備考
G1	94.2	22470	比較例
G2	94.1	22200	↑
G3	96.0	21000	↑
G4	96.3	20820	↑
G5	96.7	20270	↑
H1	92.8	23920	↑
H2	94.3	22460	↑
H3	94.2	22120	↑
H4	95.6	21850	↑
H5	96.2	21280	↑
I1	90.9	24640	↑
I2	90.5	25200	↑
I3	90.3	25520	↑
I4	90.2	25500	↑
I5	90.8	25850	↑
J1	89.8	25830	↑
J2	89.9	25530	↑
J3	90.4	24780	↑
J4	90.6	25230	↑
J5	91.0	25610	↑
K1	89.5	26200	↑
K2	89.3	26800	↑
K3	89.3	26910	↑
K4	89.0	27160	↑
K5	89.5	27200	↑
L1	88.9	27090	↑
L2	89.2	26450	↑
L3	89.5	26650	↑
L4	89.7	26740	↑
L5	89.8	26280	↑

【0054】

表4から、正極および負極の接続部材にSbを含む鉛合金（合金B：Pb－2.5質量% Sb）を用いた電池については、負極耳腐食は著しい。そして、負極耳断面積の大幅な減少により、放電電圧の低下が著しく、20000～30000サイクルで寿命終了となった。

【0055】

表3から、正極、負極の格子およびの接続部材にSbを含まない鉛合金（合金A：Pb－2.5質量% Sn）を用い、負極活物質中にSbを含有した電池において、負極活物質（NAM）と正極活物質（PAM）の質量比（NAM/PAM）を0.7～1.3とした本発明の鉛蓄電池は、他の比較例の鉛蓄電池に比較して、負極耳腐食が抑制されるとともに、良好な寿命サイクル数を有している。

【0056】

質量比(NAM/PAM)が0.6とした場合、Sbを負極活物質中に含むことにより、負極耳腐食は著しく、これによる集電性の低下によって、20000~30000サイクル強で寿命終了した。これは寿命試験前の過放電によって負極より溶出したSbが負極耳に腐食し、充放電サイクルを経て負極耳を腐食させたものと推測できる。

【0057】

一方、質量比(NAM/PAM)を1.35とした場合、負極耳の腐食程度はそれほど著しくないものの、寿命サイクル数は20000~40000サイクルであった。このような質量比の場合、過放電による正極の容量低下が著しく、サイクル寿命を低下させたと推測できる。したがって、本発明において、質量比(NAM/PAM)は0.7~1.3の範囲とすることが必要である。その中でも質量比(NAM/PAM)を0.82~1.08とすることにより、負極耳腐食をより顕著に抑制しつつ、より顕著な寿命伸長効果を得ることができる。

【0058】

負極活物質中のSb濃度に関しては、0.0002質量%以上でサイクル寿命を改善する効果があるが、0.0004質量%以上とすることにより、より安定して高いサイクル寿命特性を得ることができる。また、Sb含有量が0.007質量%において、負極耳腐食率が増大するため、Sb含有量を0.006質量%以下とすることが好ましい。したがって、負極活物質中のSb量は0.0004~0.006質量%とすることがより好ましい。負極活物質中のSbは負極の充電電位をより貴とすることにより、負極の充電受入れ性と寿命特性を改善したと考えられる。

【0059】

(実施例2)

上記の正極板、負極板、袋状セパレータおよび正・負極の接続部材用合金を表5および表6に示した組み合わせで用い、実施例1と同様、1セル当たり正極板5枚と負極板6枚から成る極板群を備えた液式の55D23形の始動用鉛蓄電池(12V48Ah)を作製した。なお、実施例2においては、負極活物質中のBiの有無について検討した。

【0060】

【表 5】

電池 No.	正極・負極接統部材 合金	質量比 (NAM/PAM)	負極活物質中 Bi 含有濃度(質量%)	備考
AB1	合金 A (Pb-2.5 質量%Sn)	0.6	0(<0.0001)	比較例
AB2	↑	0.6	0.0002	↑
AB3	↑	0.6	0.0004	↑
AB4	↑	0.6	0.006	↑
AB5	↑	0.6	0.007	↑
BB1	↑	0.7	0(<0.0001)	↑
BB2	↑	0.7	0.0002	本発明例
BB3	↑	0.7	0.0004	↑
BB4	↑	0.7	0.006	↑
BB5	↑	0.7	0.007	本発明例
CB1	↑	0.82	0(<0.0001)	比較例
CB2	↑	0.82	0.0002	本発明例
CB3	↑	0.82	0.0004	↑
CB4	↑	0.82	0.006	↑
CB5	↑	0.82	0.007	↑
DB1	↑	1.08	0(<0.0001)	比較例
DB2	↑	1.08	0.0002	本発明例
DB3	↑	1.08	0.0004	↑
DB4	↑	1.08	0.006	↑
DB5	↑	1.08	0.007	↑
EB1	↑	1.3	0(<0.0001)	比較例
EB2	↑	1.3	0.0002	本発明例
EB3	↑	1.3	0.0004	↑
EB4	↑	1.3	0.006	↑
EB5	↑	1.3	0.007	↑
FB1	↑	1.35	0(<0.0001)	比較例
FB2	↑	1.35	0.0002	↑
FB3	↑	1.35	0.0004	↑
FB4	↑	1.35	0.006	↑
FB5	↑	1.35	0.007	↑

【 0 0 6 1 】

【表 6】

電池 No.	正極・負極接続部材 合金	質量比 (NAM/PAM)	負極活物質中 Bi 含有濃度(質量%)	備考
GB1	合金 B (Pb-2.5 質量%Sb)	0.6	0(<0.0001)	比較例
GB2	↑	0.6	0.0002	↑
GB3	↑	0.6	0.0004	↑
GB4	↑	0.6	0.006	↑
GB5	↑	0.6	0.007	↑
HB1	↑	0.7	0(<0.0001)	↑
HB2	↑	0.7	0.0002	↑
HB3	↑	0.7	0.0004	↑
HB4	↑	0.7	0.006	↑
HB5	↑	0.7	0.007	↑
IB1	↑	0.82	0(<0.0001)	↑
IB2	↑	0.82	0.0002	↑
IB3	↑	0.82	0.0004	↑
IB4	↑	0.82	0.006	↑
IB5	↑	0.82	0.007	↑
JB1	↑	1.08	0(<0.0001)	↑
JB2	↑	1.08	0.0002	↑
JB3	↑	1.08	0.0004	↑
JB4	↑	1.08	0.006	↑
JB5	↑	1.08	0.007	↑
KB1	↑	1.3	0(<0.0001)	↑
KB2	↑	1.3	0.0002	↑
KB3	↑	1.3	0.0004	↑
KB4	↑	1.3	0.006	↑
KB5	↑	1.3	0.007	↑
LB1	↑	1.35	0(<0.0001)	↑
LB2	↑	1.35	0.0002	↑
LB3	↑	1.35	0.0004	↑
LB4	↑	1.35	0.006	↑
LB5	↑	1.35	0.007	↑

【0062】

表5および表6に示した各電池について、実施例1と同様の試験条件で、過放電後のサイクル寿命試験を行った。その結果を表7および表8に示す。

【0063】

【表 7】

電池 No.	負極耳腐食率 (%)	寿命サイクル	備考
AB1	2.0	21570	比較例
AB2	85.3	34620	↑
AB3	90.9	22580	↑
AB4	92.6	21620	↑
AB5	95.5	20160	↑
BB1	2.0	24410	↑
BB2	4.1	95450	本発明例
BB3	4.3	102400	↑
BB4	4.7	114910	↑
BB5	9.0	103000	↑
CB1	2.0	27170	比較例
CB2	4.6	111540	本発明例
CB3	5.4	123520	↑
CB4	5.7	108890	↑
CB5	10.2	96200	↑
DB1	2.0	24730	比較例
DB2	4.1	92940	本発明例
DB3	4.3	109360	↑
DB4	6.0	112000	↑
DB5	11.2	10230	↑
EB1	2.1	25300	比較例
EB2	3.2	85200	本発明例
EB3	3.6	87800	↑
EB4	4.2	92500	↑
EB5	8.5	78920	↑
FB1	2.0	20370	比較例
FB2	2.5	32810	↑
FB3	3.0	38630	↑
FB4	4.0	36720	↑
FB5	6.8	35200	↑

【 0 0 6 4 】

【表 8】

電池 No.	負極耳腐食率(%)	寿命サイクル	備考
GB1	94.9	22300	比較例
GB2	94.4	22120	↑
GB3	96.2	20970	↑
GB4	96.8	20560	↑
GB5	97.2	20170	↑
HB1	93.4	23740	↑
HB2	94.5	22390	↑
HB3	96.4	21670	↑
HB4	96.2	21420	↑
HB5	96.4	21230	↑
IB1	91.7	24420	↑
IB2	91.1	25050	↑
IB3	90.5	25450	↑
IB4	91.0	25550	↑
IB5	91.5	25670	↑
JB1	89.8	25830	↑
JB2	90.8	25280	↑
JB3	90.4	24770	↑
JB4	91.2	25230	↑
JB5	91.8	25390	↑
KB1	89.2	25620	↑
KB2	90.2	25010	↑
KB3	90.4	24620	↑
KB4	89.6	24890	↑
KB5	89.2	24870	↑
LB1	89.0	27060	↑
LB2	90.0	26210	↑
LB3	90.5	26490	↑
LB4	90.5	26320	↑
LB5	90.6	26030	↑

【0065】

表7および表8に示した結果から、実施例1における負極活物質中のSbに換えてBiを添加した実施例2の結果は、実施例1にほぼ同等の結果が得られることがわかる。すなわち、正極および負極の接合部材にSbを含む合金Bを用いた比較例の電池は20000～30000サイクル程度の寿命しか有さず、負極耳における腐食も進行していた。

【0066】

一方、本発明の、正極および負極の格子と接合部材にSbを含まず、かつ負極活物質中にBiを含み、負極活物質(NAM)と正極活物質(PAM)の質量比(NAM/PAM

)を0.7~1.3とした本発明の鉛蓄電池は、他の比較例の鉛蓄電池に比較して、負極耳腐食が抑制されるとともに、良好な寿命サイクル数を有している。

【0067】

また特に、質量比(NAM/PAM)を0.82~1.08とし、かつ、負極活物質中のBi濃度を0.0004~0.006質量%とすることにより、負極耳腐食をより顕著に抑制しつつ、より顕著な寿命伸長効果を得ることができる。

【0068】

以上、説明してきたように、本発明の構成による鉛蓄電池は、過放電後のサイクル寿命試験においても極めて良好な寿命特性を有し、かつ負極耳の腐食を顕著に抑制できることが確認できた。

【産業上の利用可能性】

【0069】

以上、本発明の鉛蓄電池によれば、深放電における正極の劣化と負極における充電受入性を改善することによって、深放電寿命特性を飛躍的に改善するとともに、負極耳部における腐食を抑制することができるので、高信頼性を有したアイドルストップ車や回生ブレーキシステム搭載車等に好適である。

【図面の簡単な説明】

【0070】

【図1】極板群構成を示す一部破載図

【図2】正極板を示す図

【図3】負極板を示す図

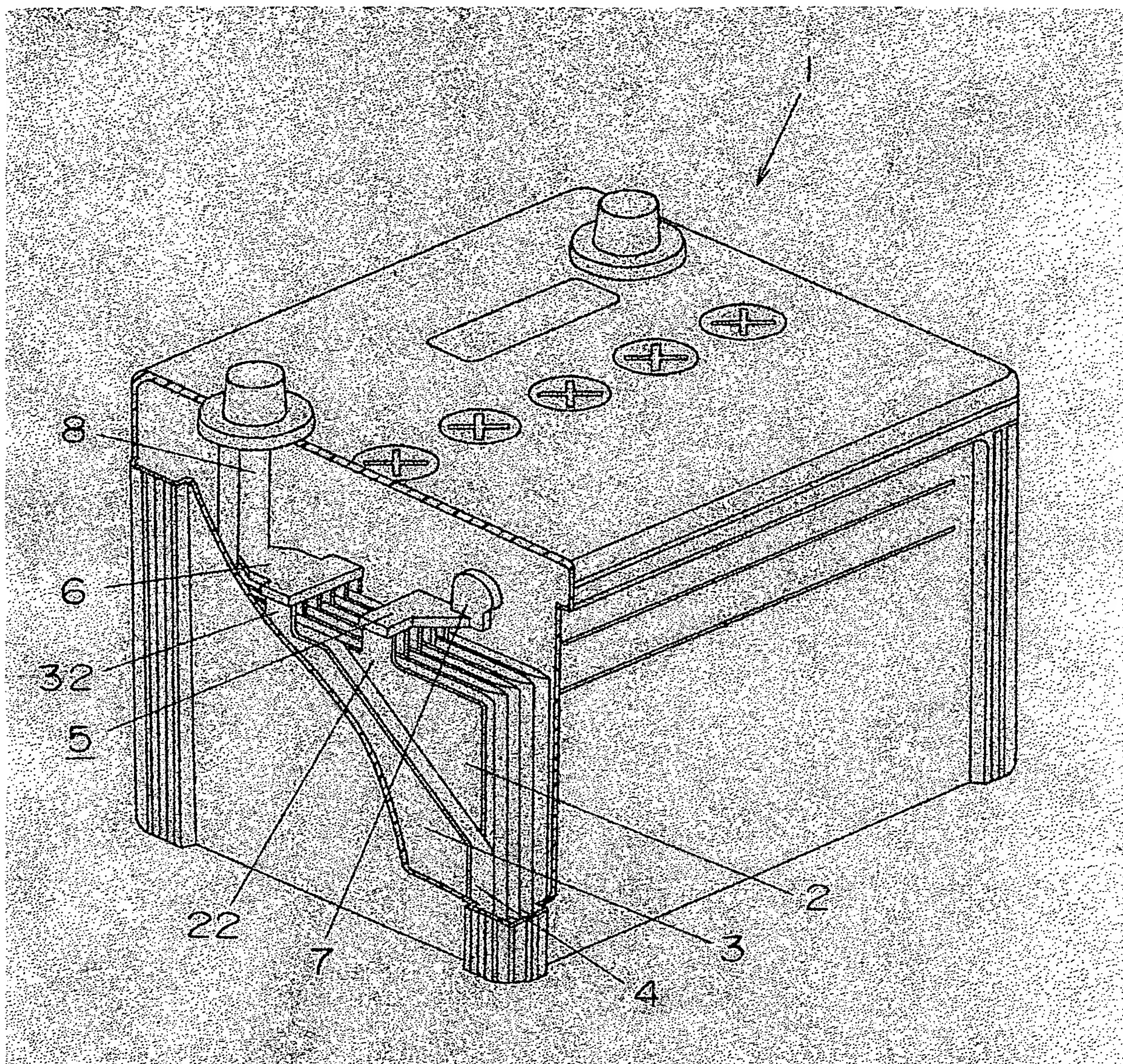
【符号の説明】

【0071】

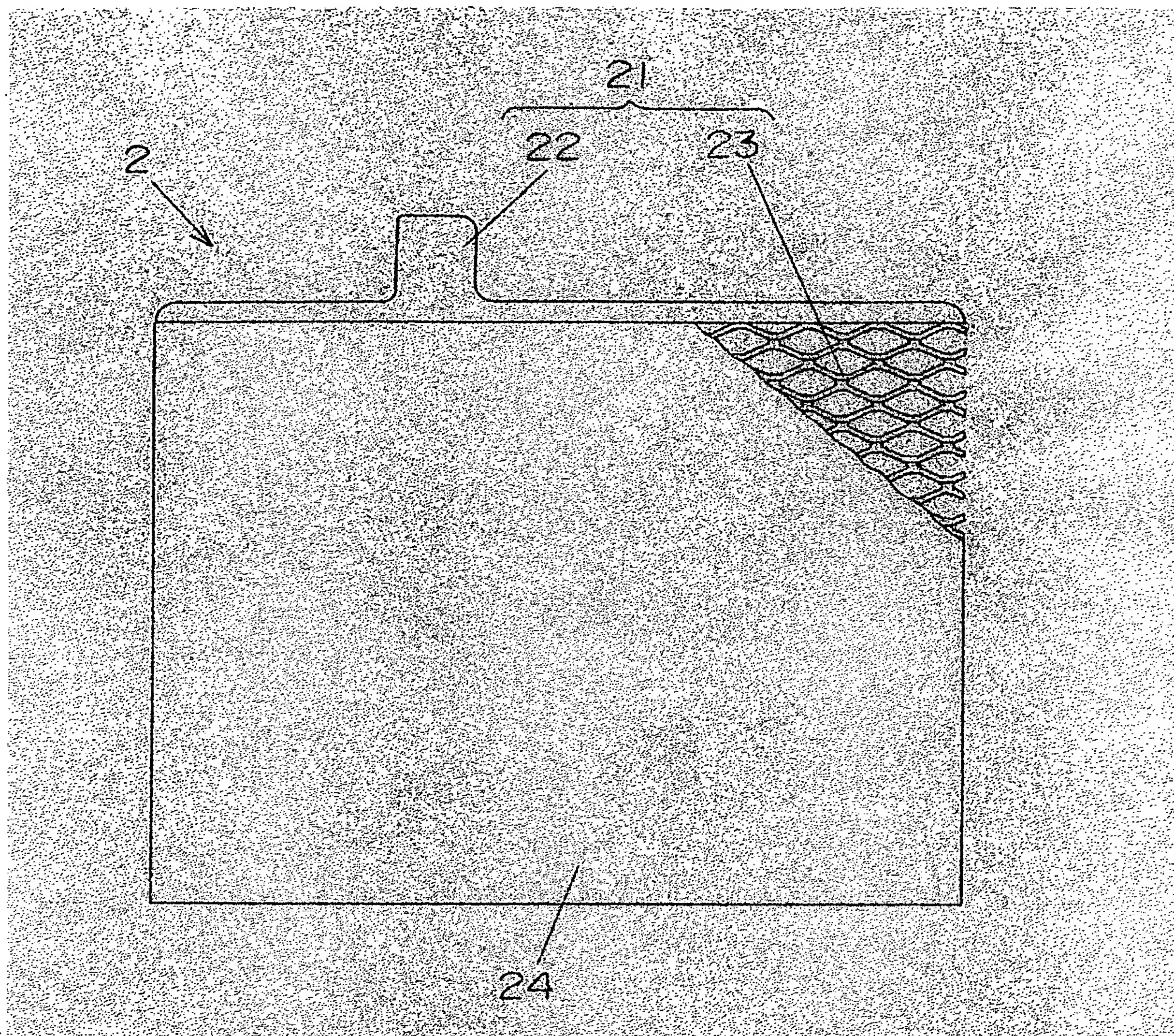
- 1 鉛蓄電池
- 2 正極板
- 3 負極板
- 4 セパレータ
- 5 正極棚
- 6 負極棚
- 7 正極柱
- 8 負極接続体
- 9 正極接続部材
- 10 負極接続部材
- 21 正極格子
- 22 正極格子耳
- 23 正極格子骨
- 24 正極活物質
- 31 負極格子
- 32 負極格子耳
- 33 負極格子骨
- 34 負極活物質

【書類名】 図面

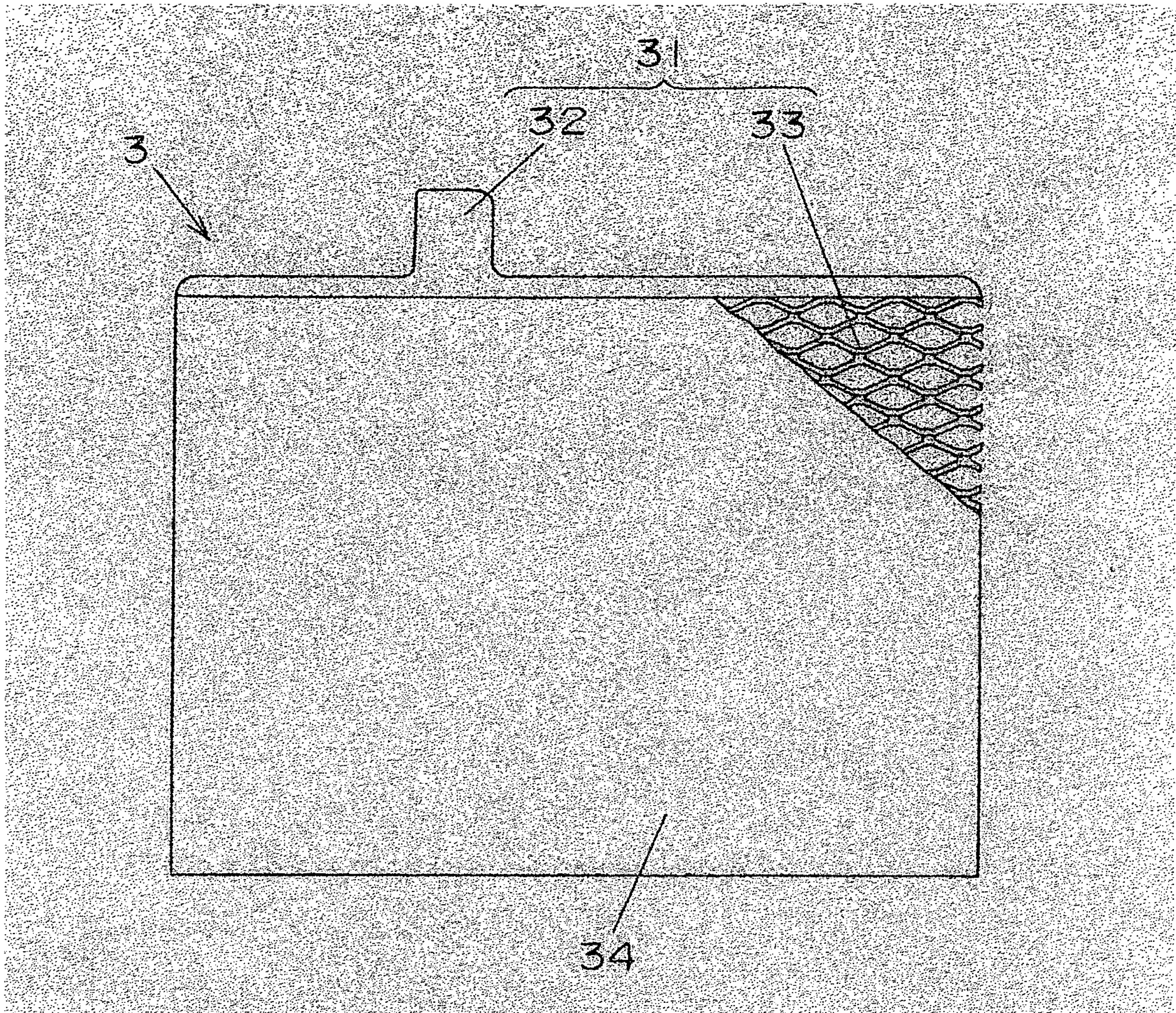
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 負極における充電受入性改善の目的でS b等のP bよりも水素過電圧が低い物質を負極に添加した場合、電池を過放電した際に、S bが負極より溶出し、負極耳に再析出することにより、負極耳を腐食させ、寿命低下に至っていた。

【解決手段】 正極および負極の格子と接続部材にS bを含まない、P bもしくはP b合金を用い、負極活物質中にP bよりも水素過電圧が低い、S bやB iを負極活物質中に含み、かつ単位セルを構成する負極活物質（N A M）と正極活物質（P A M）の質量比（N A M／P A M）が0．7～1．3、好ましくは0．82～1．08とする。また、S bもしくはB iの負極活物質中の濃度を好ましくは0．0004～0．006質量%とする。

【選択図】 図1

出願人履歴

0 0 0 0 0 5 8 2 1

19900828

新規登録

大阪府門真市大字門真1.0 0 6 番地

松下電器産業株式会社